

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

19.12.03

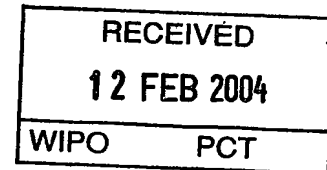
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 1 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 0 9 2 2 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 0 9 2 2 1]

出 願 人 N O K 株 式 会 社
Applicant(s):

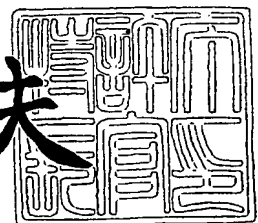


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



Best Available Copy

出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 4 4 3 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 19077

【提出日】 平成15年 1月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 9/02

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台25番地 エヌオーケー株式会社内

【氏名】 山中 拓也

【特許出願人】

【識別番号】 000004385

【氏名又は名称】 エヌオーケー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100066005

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 俊夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100114351

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 和子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006231

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素化ニトリルゴム組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリロニトリル結合量が30%以上、ムーニー粘度 ML_{1+4} (100℃)80以下(中心値)、ヨウ素価が28以下(中心値)である水素化ニトリルゴム100重量部当り65～200重量部のカーボンファイバーを配合してなる水素化ニトリルゴム組成物。

【請求項2】 さらに100重量部以下のカーボンブラックが添加された請求項1記載の水素化ニトリルゴム組成物。

【請求項3】 さらに60重量部以下のグラファイトが添加された請求項1記載の水素化ニトリルゴム組成物。

【請求項4】 カーボンブラック30～100重量部およびグラファイト10～60重量部が添加された請求項1、2または3記載の水素化ニトリルゴム組成物。

【請求項5】 シール材の成形材料として用いられる請求項1、2、3または4記載の水素化ニトリルゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水素化ニトリルゴム組成物に関する。さらに詳しくは、シール材の成形材料として好適に用いられる水素化ニトリルゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、各種産業機器類の高性能化に伴い、機器の摺動部に使用されるシールの使用環境は、高温・高圧・高速となってきた。このため、シールとしても耐久性(耐熱性、耐圧性、長寿命化)が求められており、シール材としては長期間シール性能を発揮させるために、耐摩耗性の向上が必要となっている。ここで、シールすべき流体は、エンジン用オイル、ギア用オイル、トランスミッション用オイル、ロングライフクーラント、水等の液体やフロン、二酸化炭素、窒素、水素等の気体である。

【0003】

耐摩耗性の向上のために、水素化ニトリルゴムにカーボンブラック、シリカ、カーボンファイバー等の各種充填材を配合することが提案されているが、シールの使用条件によっては、耐摩耗性の改善効果が未だ不十分であることが多い。

【0004】

特開2002-80639号公報には、耐熱性、耐圧変形性、摩耗特性、熱伝導性などを改善せしめた、摺動用あるいは高圧用などのシール材の成形材料として好適に使用される水素化ニトリルゴム組成物が提案されている。この水素化ニトリルゴム組成物は、AN結合量が38%以下、水素添加率が90%以上、ヨウ素価(中心値)が28以下である水素化ニトリルゴム100重量部当り約120重量部以上の合計量となるカーボンブラックおよび他の充填剤を配合してなり、配合充填剤の例としてカーボンブラック約30~100重量部、グラファイト10~60重量部およびカーボンファイバー約5~60重量部よりなるものが記載されている。

【0005】

カーボンファイバーの高充填は、耐摩耗性の向上には有効であるが、水素化ニトリルゴムおよび他の配合物との混練時にバギング発生頻度が多くなったり、成形時の金型流れが不良になるなどの問題を起し、実際に成形不能となることが多い。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、カーボンファイバーを高充填した水素化ニトリルゴム組成物において、混練性や成形性での不具合を解消し、耐摩耗性を向上させ、したがってシール材の成形材料などとして好適に使用し得る水素化ニトリルゴム組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

かかる本発明の目的は、アクリロニトリル結合量が30%以上、ポリマームーニー粘度 $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$ (JIS K6395準拠)が80以下(中心値)、ヨウ素価が28以下(中心値)である水素化ニトリルゴム100重量部当り65~200重量部のカーボンファイバ

ーを配合した水素化ニトリルゴム組成物によって達成される。

【0008】

【発明の実施の形態】

高温・高圧・高速などの苛酷な条件下においては、流体をシールするのに適した耐摩耗性の高い高圧用シール材を提供するために、摺動発熱などの高温下でも機械物性の低下しないことが必要であり、このような観点から水素化ニトリルゴムが用いられる。水素化ニトリルゴムとしては、アクリロニトリル(AN)結合量が30%以上、好ましくは30~50%、ムーニー粘度(中心値)が80以下、好ましくは70~50、ヨウ素価(中心値)が28以下、好ましくは10以下のものが用いられる。アクリロニトリル結合量が30%未満のものをを用いると、ガス透過性が著しく増大し、特に二酸化炭素遮蔽材料としては機能しなくなり、またヨウ素価が28以上のものをを用いると、耐熱性が損われるようになる。

【0009】

ムーニー粘度が80以上の水素化ニトリルゴム、例えば前記特許公開公報の実施例で用いられているムーニー粘度85のものをを用いると、カーボンファイバーを多量に混練することが困難となって成形が難しくなり、仮に混練できた場合でも成形時に流れ不良が生じ、所望の製品が成形できなくなる。

【0010】

かかる性状を有する水素化ニトリルゴムには、その100重量部当り65~200重量部、好ましくは65~150重量部のカーボンファイバーが配合されて用いられる。これ以下の配合割合では、十分な耐摩耗性を有するシール材等が得られず、一方これ以上の割合で配合して用いると、混練性や成形加工性が損われるようになる。カーボンファイバーとしては、PAN法カーボンファイバー、ピッチ系カーボンファイバー、レーヨン系カーボンファイバー等であって、その繊維径が約1~20 μ m、好ましくは約5~15 μ m、また繊維長が約0.03~1mm、好ましくは約50~500 μ mのものが用いられる。

【0011】

さらに、カーボンファイバー以外にも耐摩耗性を向上させるために、水素化ニトリルゴム100重量部当りSRF、GPF、FEF、HAF、IISAF、ISAF、SAF等のカーボン

ブラックを約100重量部以下、好ましくは約30~100重量部あるいはグラファイトを約60重量部以下、好ましくは約10~60重量部を配合して用いることができ、カーボンファイバーをグラファイトと併用した場合にはさらに摩耗特性を改善させる。カーボンファイバーを含めた充填材の合計配合量は、約90~250重量部、好ましくは約120~220重量部である。充填材のこれ以上の割合での配合は、混練性や成形加工性が損われるようになる。

【0012】

これら以外の他の充填剤としては、例えばシリカ、タルク、クレー、ポリテトラフルオロエチレン粉末、活性炭酸カルシウム、けい酸カルシウム等が挙げられる。シリカを用いる場合には、補強性の改善のために、シランカップリング剤等を併用することが好ましい。また、ポリテトラフルオロエチレン粉末を添加した場合には、さらなる潤滑性の向上が期待される。

【0013】

以上の各成分からなる水素化ニトリルゴム組成物は、一般に有機過酸化物を用いて過酸化物架橋される。有機過酸化物としては、例えばジ第3ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、第3ブチルクミルパーオキサイド、1,1-ジ(第3ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、1,3-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、第3ブチルパーオキシベンゾエート、第3ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、n-ブチル-4,4'-ジ(第3ブチルパーオキシ)バレレート等が、水素化ニトリルゴム100重量部当たり約1~10重量部、好ましくは約2~8重量部の割合で用いられる。

【0014】

有機過酸化物が用いられた場合には、多官能性不飽和化合物が併用されることが好ましく、例えばトリアリル(イソ)シアヌレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリアリルトリメリテート、ブタジエンオリゴマー等が、水素化ニトリルゴム100重量部当たり約1~10重量部、好ましくは約2~8重量部の割合で用いられる。

【0015】

組成物中にはさらに、ステアリン酸、パルミチン酸、パラフィンワックス等の加工助剤、酸化亜鉛、酸化マグネシウム等の受酸剤、老化防止剤、可塑剤などゴム工業で一般的に用いられている各種配合剤が適宜添加されて用いられる。

【0016】

組成物の調製は、インタミックス、ニーダ、バンバリーミキサ等の混練機あるいはオープンロールなどを用いて混練することによって行われ、その架橋は、射出成形機、圧縮成形機、加硫プレス等を用い、一般に約160～220℃で約3～10分間程度加熱することによって行われ、更に必要に応じて約180℃以上で約1～30時間加熱する加熱処理も行われる。また、このような加熱処理は、耐熱性のさらなる改善にも有効である。

【0017】

【発明の効果】

水素化ニトリルゴムとして、ムーニー粘度が80以下、好ましくは50～65程度の低ムーニー粘度のものを用いることにより、混練性や成形加工性を損うことなく、水素化ニトリルゴム100重量部当り60～200重量部という高充填のカーボンファイバーの配合を可能としており、このような水素化ニトリルゴム組成物は、高温・高圧・高速などの苛酷な条件下で流体、例えばエンジン用オイル、ギア用オイル、トランスミッション用オイル、水やロングライフクーラントの如き水を主成分とする水性液等の液体またはフロン、二酸化炭素等の冷媒、天然ガス、窒素、水素等の気体をシールするのに適した高い耐摩耗性を示し、また摺動発熱などの高温条件下でも機械的物性を低下させないといった性能を示すシール架橋材を形成させる。

【0018】

このシール架橋材は、回転する軸等と摺動するシール材として、上記の如き苛酷な使用条件で長期間使用しても、良好なシール機能を十分に発揮することができる。

【0019】

【実施例】

次に、実施例について本発明を説明する。

【0020】

実施例 1

水素添加NBR(日本ゼオン製品ゼットポール2000L;AN含量36.2%、 100重量部

ヨウ素価4、ムーニー粘度65)

SRFカーボンブラック 90 〃

カーボンファイバー(前記大阪ガスケミカル製品) 65 〃

グラファイト(日電カーボン製品A0) 10 〃

老化防止剤(ユニロイヤル社製品#445) 3 〃

有機過酸化物(日本油脂製品パークミルD) 5 〃

共架橋剤(JSR製品B3000) 8 〃

以上の各成分(充填剤体積分率36.8%)を10インチロールで混練し、これを180℃で3分間プレス架橋して、厚さ0.2mmのテストピースを成形した。また、回転試験用リップ型シール(内径10mm)も成形した。

【0021】

このテストピースおよびリップ型シールを用い、次の各項目の測定を行った。

混練性：10インチロール混練時のバギング発生度合いを目視により判定

成形性：シャフト用リップ型シール成形時の金型流れ性を目視により判定

摩耗評価：シャフト用リップ型シールを用いた回転試験を、密封流体エンジン用オイル、回転数9500rpm、圧力5.5MPa、流体温度130℃、試験時間3時間の条件下で実施し、リップ部の摩耗深さを測定

シール性：上記摩耗評価時のオイルの漏れ量を測定

【0022】

実施例 2

実施例1において、カーボンファイバー量が120重量部に変更された。

【0023】

実施例 3

実施例1において、水素添加NBRとして日本ゼオン製品ゼットポール1000Lが同量用いられた。

【0024】

実施例 4

実施例2において、水素添加NBRとして日本ゼオン製品ゼットポール2000LL(AN含量36.2%、ヨウ素価7、ムーニー粘度60)が同量用いられた。

【0025】

比較例 1

実施例1において、カーボンファイバー量が45重量部に変更された。

【0026】

比較例 2

実施例1において、水素添加NBRとして日本ゼオン製品ゼットポール2000(AN含量36.2%、ヨウ素価4、ムーニー粘度85)が同量用いられた。

【0027】

以上の実施例1～4および比較例1～2で得られた結果は、次の表に示される。

表

測定・評価項目	実-1	実-2	実-3	実-4	比-1	比-2
混練性						
バギング発生頻度	極少	少	極少	極少	極少	多
成形性						
金型流れ不良	なし	なし	なし	なし	なし	あり
摩耗評価						
摩耗深さ (mm)	0.11	0.05	0.10	0.05	0.25	—
シール性						
オイル漏れ量 (mg)	15	8	12	10	140	—

【0028】

これらの結果から、低ムーニー粘度の水素添加NBRを用いることより、混練性や成形加工性を損うことなく、カーボンファイバーを高充填することができ、これによってシール材の耐摩耗性を向上させ得ることが分る。耐摩耗性向上の程度は、カーボンファイバーを45重量部用いた比較例1に対し、カーボンファイバーを65重量部用いた実施例1および実施例3、さらに120重量部用いた実施例2および実施例4の結果に示されるように、カーボンファイバー量の増加と共にその効果

が向上している。なお、比較例2では、カーボンファイバー量を65重量部用いたため流れ不良を起し、成形ができなかった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 カーボンファイバーを高充填した水素化ニトリルゴム組成物において、混練性や成形性での不具合を解消し、耐摩耗性を向上させ、したがってシール材の成形材料などとして好適に使用し得る水素化ニトリルゴム組成物を提供する。

【解決手段】 アクリロニトリル結合量が30%以上、ポリマームーニー粘度 ML_{1+4} (100℃) (JIS K6395準拠) が80以下(中心値)、ヨウ素価が28以下(中心値)である水素化ニトリルゴム100重量部当り65～200重量部のカーボンファイバーを配合した水素化ニトリルゴム組成物。

特願 2 0 0 3 - 0 0 9 2 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 3 8 5]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都港区芝大門 1 丁目 1 2 番 1 5 号
氏 名 エヌオーケー株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 7 月 4 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都港区芝大門 1 丁目 1 2 番 1 5 号
氏 名 N O K 株式会社